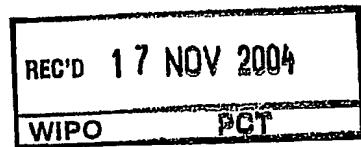


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EPO/11154
**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 46 326.7

Anmeldetag:

06. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber:

EMS-CHEMIE AG, Domat/CH

Bezeichnung:

Flammgeschützte Polyamidformmassen und
deren Verwendung

IPC:

C 08 L, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Dzierzon



EMS-CHEMIE AG
039P 1355

Flammgeschützte Polyamidformmassen und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft flammgeschützte Formmassen auf Basis von Mischungen von aliphatischen und teilaromatischen Polyamiden, die Salze von Phosphinsäuren als Flammenschutzmittel enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyamidformmassen zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere zu Bauteilen für die Elektro- und Elektronik-Industrie.

Formmassen auf Basis aliphatischer Polyamide werden aufgrund ihres ausgezeichneten Eigenschaftsprofils zur Herstellung von Formkörpern in einer Vielfalt von Anwendungsgebieten verwendet. Insbesondere für Bauteile in der Elektro- und Elektronik-Industrie werden Polyamidformmassen mit flammhemmenden Eigenschaften gefordert, um ausreichenden Brandschutz zu gewährleisten.

Polyamide werden häufig durch Zusatz von Halogenverbindungen flammhemmend ausgerüstet. Halogenhaltige Polyamidformmassen sind neben anderen Nachteilen toxikologisch bedenklich, da sie bei der Entsorgung durch Verbrennen halogenhaltige Substanzen freisetzen. Aus diesem Grund wurden einige halogenfreie Flammenschutzsysteme für Polyamide entwickelt.

5

DE 1 931 387 beschreibt den Zusatz von Rotem Phosphor zu Polyamiden. Derartige Formmassen besitzen eine dunkle Eigenfarbe, was die Möglichkeiten zur Einfärbung erheblich einschränkt. Darüber hinaus sind bei der Herstellung und Verarbeitung von Polyamidformmassen mit Rotem Phosphor als Flammenschutzmittel wegen der Bildung von toxischem Phosphin erhebliche Sicherheitsvorkehrungen notwendig.

15

Aus DE 195 25 873 ist die Verwendung von anorganischen Flammenschutzmitteln, wie z.B. Magnesiumhydroxid bekannt. Für ausreichenden Flammenschutz sind hohe Zusatzmengen erforderlich, was zu Formmassen mit reduzierter Festigkeit und hoher Sprödigkeit führt.

20

25

Stickstoffhaltige Flammenschutzmittel, wie z.B. Melamin-cyanurat, sind unter anderen in EP 0 614 933 beschrieben. In Polyamiden, insbesondere in mit Glasfasern verstärkten Formulierungen besitzen sie eine eingeschränkte Wirksamkeit.

30

Für Glasfaser-verstärkte Polyamidformmassen werden unter anderen in EP 0 782 599 Phosphor/Stickstoff-haltige

Flammschutzsysteme, wie z.B. Melamin-Polyphosphat vorgeschlagen. Für eine Brandklassierung nach UL94 von V0 sind Zusatzmengen von mindestens 25 Gew.-% notwendig, was Formmassen mit niedriger und nicht für jede Anwendung ausreichender Bruchdehnung liefert.

Als weitere Gruppe von halogenfreien Flammschutzmitteln werden Phosphorverbindungen vorgeschlagen. So ist aus EP 0 792 912 die Verwendung von Calcium- und Aluminiumsalzen der Phosphin- und Diphosphinsäuren als Flammschutzmittel für Polyamide beschrieben. Als besonders geeignete Polyamide werden Polyamid 6 und Polyamid 66 genannt. Daraus hergestellte Formmassen erreichen bei einer Zusatzmenge von 30 Gew.-% gemäß UL94 die Brandklasse V0 bei einer Probekörperdicke von 1.2 mm. Die Notwendigkeit hoher Dosierungen dieser Phosphinate wird auch in EP 1 024 167 Al aufgezeigt. Wie aus Tabelle 1 der EP 1 024 167 zu entnehmen ist, sind für Glasfaser-verstärktes Polyamid 6 weit über 20 Gew.-%, für Glasfaser-verstärktes Polyamid 66 über 30 Gew.-% an Aluminium-Phosphinat erforderlich, um eine UL94-Klassifizierung von V0 zu erreichen. Derartig hohe Zusatzmengen wirken sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften aus. Sind die Formmassen infolge niedriger Bruchdehnung spröde, kann dies beispielsweise bei Bauteilen mit Schnappverbindungen, wie sie in der Elektro-industrie vielfach hergestellt werden, zu Problemen führen. Die Bauteile gehen üblicherweise nach der Spritzgussherstellung innert kurzer Zeit, d.h. ohne Konditionierung in die Montage, wo es zu erheblichen Störungen kommt, wenn diese Schnappverbindungen wegen der Sprödigkeit des Materials abbrechen. Um dies auszuschließen,

werden für diese Anwendungen Formmassen mit einer Bruchdehnung im spritzfrischen Zustand von mindestens 2% gefordert.

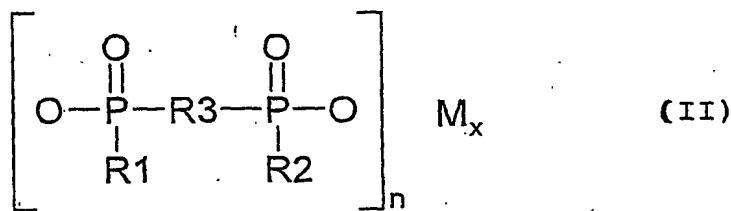
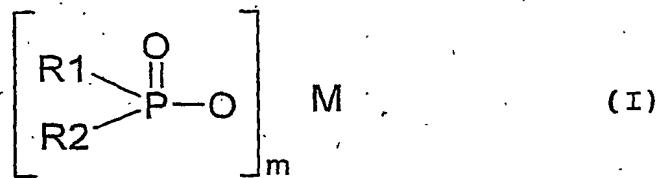
5 Ausgehend hiervon ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine neue Polyamidformmasse vorzuschlagen, die in ihren mechanischen Eigenschaften, insbesondere in ihrer Bruchdehnung gegenüber dem Stand der Technik, insbesondere gegenüber den Polyamidformmassen der EP 1 024 167 deutlich verbessert ist. Die Polyamidmasse soll weiterhin die Forderungen nach der Brandklasse V0 gemäß UL94 bei einer Prüfkörperdicke von max. 0,8 mm erfüllen.

15 Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die in Anspruch 1 definierten Formmassen die Herstellung von Formkörpern mit verbesserten mechanischen Eigenschaften insbesondere mit einer Bruchdehnung im spritzfrischen Zustand von mindestens 2 % ermöglichen. Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich weiterhin dadurch aus, dass gegenüber dem Stand der Technik deutlich niedrige Zusatzmengen an Salzen von Phosphinsäure als Flammenschutzmittel eingesetzt werden können und dass trotzdem eine Brandklassierung gemäß UL94 von V0 erreicht wird. Erfindungsgemäß wird dieser Effekt offensichtlich dadurch erreicht, dass bei den Formmassen der Erfindung auf Basis von aliphatischen Polyamiden ein Teil des aliphatischen Polyamins durch ein teilaromatisches Polyamid ersetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine flammgeschützte Polyamidformimmasse bestehend aus

- a) 20 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer aliphatischer Polyamide
- b) 1 - 40 Gew.-% eines oder mehrerer teilaromatischer Polyamide
- c) 1 - 30 Gew.-% eines Flammenschutzmittels enthaltend ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere



25. worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C_1-C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl,

R^3 C_1-C_{10} -Alkylen, linear oder verzweigt, C_6-C_{10} -Arylen, -Alkylarylen oder Arylalkylen;

M Metallion aus der 2. oder 3. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems;

m 2 oder 3;

5 n 1 oder 3;

x 1 oder 2

bedeuten,

- 10 d) 5 - 60 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen
- e) 0.05 - 10 Gew.-% üblicher Additive, bestehend aus Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Antidripping-Mittel, Farbstoffen, Pigmenten, etc.
- 15

Als erfindungsgemäße aliphatische Polyamide (a) können Homopolyamide und Copolyamide eingesetzt werden, deren wiederkehrende Einheiten sich von aliphatischen Aminen und aliphatischen Dicarbonsäuren oder von Aminocarbon- säuren ableiten, wobei diese Aminocarbon-säuren auch in Form ihrer Lactame zum Einsatz kommen können. Typische Vertreter sind Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, Po- lyamid 66, Polyamid 66/6, Polyamid 46.

25

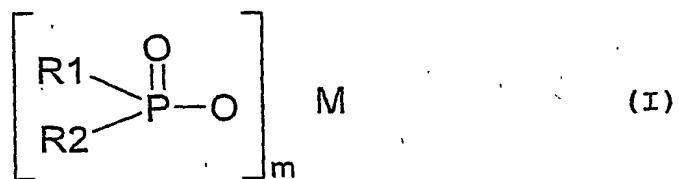
Als erfindungsgemäße teilaromatische Polyamide (b) kön- nen entweder Homopolyamide oder Copolyamide eingesetzt werden, deren wiederkehrende Einheiten aus Dicarbonsäu- ren und Diaminen sowie aus Aminocarbon-säuren bzw. der entsprechenden Lactame abgeleitet sind. Geeignete Dicar- bonsäuren sind aromatische und aliphatische Dicarbonsäu- ren wie beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure,

Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodekandicarbonsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Geeignete Diamine sind aliphatische und cycloaliphatische Diamine wie beispielsweise Hexa-methylendiamin, Nonamethylendiamin, Dekamethylendiamin, Dodekamethylen-diamin, 2-Methylpentamethylendiamin; 1,4-Cyclohexandiamin, Di-(4-diaminocyclo-hexyl)-methan, Di-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-methan, sowie Diamine mit aromatischen Gruppen wie m-Xylylendiamin und p-Xylylendiamin. Geeignete Aminocarbonsäuren sind Aminocapronsäure, Aminoundecansäure und Aminolaurinsäure. Typische Vertreter sind Polyamid 6I, Polyamid 6T/6I, Polyamid 6T/6, Polyamid 6T/66, Polyamid 6T/6I/66, Polyamid 9T, Polyamid 10T, Polyamid 12T, Polyamid 6T/12, Polyamid MXD6.

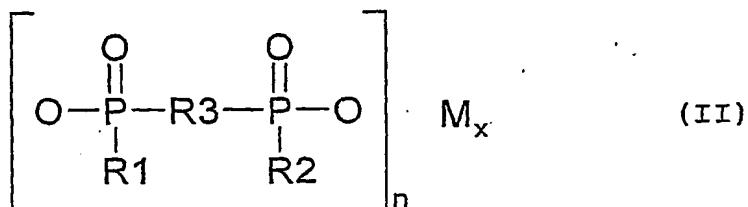
15

Bei den Flammeschutzmitteln (c) gemäß der Erfindung handelt es sich um Salze der Phosphinsäure der Formel (I) und/oder der Diphosphinsäure der Formel (II)

20



25



30

worin

	R ¹ , R ²	gleich oder verschieden sind und C ₁ -C ₆ -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl,
5	R ³	C ₁ -C ₁₀ -Alkylen, linear oder verzweigt, C ₆ -C ₁₀ -Arylen, -Alkylarylen oder Arylalkylen;
	M	Metallion aus der 2. oder 3. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems;
10	m	2 oder 3;
	n	1 oder 3;
	x	1 oder 2

bedeuten, und/oder deren Polymere.

- 15 Geeignete Phosphinsäuren für die Herstellung der erfindungsgemäßen Phosphinsäuresalze sind beispielsweise Dimethylphosphinsäure, Ethyl-methylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propylphosphinsäure, Methan-di(methylphosphinsäure), Ethan-1,2-di(methylphosphinsäure), Hexan-1,6-di(methylphosphinsäure), Benzol-1,4-di(methyl-phosphinsäure), Methyl-phenyl-phosphinsäure, Diphenylphosphinsäure.
- 20 25 Die erfindungsgemäßen Phosphinsäuresalze können nach bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in EP 0 699 708 beschrieben sind, hergestellt werden. Die Phosphinsäuren werden dabei in wässriger Lösung mit Metallcarbonaten, Metallhydroxiden oder Metalloxiden umgesetzt, wobei im Wesentlichen monomere, je nach Reaktionsbedingungen unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen.

Die Phosphinsäuresalze gemäß den Formeln (I) und (II) können Ionen von Metallen aus der 2. oder 3. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems enthalten, bevorzugt werden die Calcium- und Aluminium-Salze der Phosphinsäuren. Diese Phosphinsäuresalze können auch in Form ihrer Gemische eingesetzt werden. Sie werden bevorzugt in Pulverform angewendet, um bei der Einarbeitung in das Polymer eine gute Dispergierung zu erzielen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Komponente c) 1 - 30, bevorzugt 5 - 25, besonders bevorzugt 8 - 20 Gew.-% des Phosphinsäuresalzes der Formmel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere.

Als Komponente d) können die erfindungsgemäßen Formmassen 5 - 60 Gew.-% an faser- oder teilchenförmigen Füllstoffen oder deren Mischungen enthalten. Als Beispiele für faserförmige Füllstoffe seien faserförmige Verstärkungsmittel wie Glasfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern, Kaliumtitanatwhisker genannt, wobei Glasfasern bevorzugt sind. Die Einarbeitung der Glasfasern in die Formmassen kann entweder in Form endloser Stränge (Roving) oder in geschnittener Form (Kurzglasfasern) erfolgen. Zur Verbesserung der Verträglichkeit mit den teilaromatischen Polyamiden können die verwendeten Glasfasern mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Der Durchmesser der üblicherweise verwendeten Glasfaser liegt im Bereich von 6 - 20 µm.

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich unter anderen Glaskugeln, Kreide, gepulverter Quarz, Talkum, Wollastonit, Kaolin, Glimmer.

5 Übliche Additive als Komponente e) sind beispielsweise
Wärmeschutzmittel, Antioxidantien, Lichtschutzmittel,
Gleitmittel, Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Pig-
mente, Farbstoffe, Antdripping-Mittel.

10 Die erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyamidformmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Dazu werden die Bestandteile in einem Compoundieraggregat, z.B. ein Doppelschneckenextruder, homogenisiert. Ein übliches Vorgehen besteht darin, die Komponenten a) bis e) einzeln oder vorgemischt über separate Dosieranlagen in das Compoundieraggregat einzubringen.

15 Die Homogenisierung in der Polymerschmelze erfolgt bei Temperaturen, die je nach Schmelzpunkt des teilaromatischen Polyamids bei 200 - 350°C liegen. Die Schmelze wird üblicherweise als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert.

Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern nach dem Spritzgussverfahren.

25 In den Beispielen wurden folgende Ausgangsstoffe zur Herstellung erfundungsgemäßer Formmassen eingesetzt:

Komponente a)

30 Polyamid a1: Polyamid 6, relative Viskosität
(1% in H₂SO₄) = 2.75

Polyamid a2: Polyamid 66, relative Viskosität
(1% in H₂SO₄) = 2.67

Komponente b)

5 Polyamid b1: Polyamid 6I/6T mit einem Verhältnis von Isophthalsäure zu Terephthalsäure von 67:33, relative Viskosität (0.5% in m-Kresol) = 1.72

10 Polyamid b2: Polyamid 6T/66 mit einem molaren Verhältnis von Terephthalsäure zu Adipinsäure von 55:45, relative Viskosität (0.5% in m-Kresol) = 1.69

15 Polyamid b3: Polyamid 6T/6I mit einem Verhältnis von Terephthalsäure zu Isophthalsäure von 70:30, relative Viskosität (0.5% in m-Kresol) = 1.135

Polyamid b4: Polyamid MXD6, relative Viskosität (0.5% in m-Kresol) = 1.85

20 Komponente c)

Aluminium-Diethylphosphinat

Calcium-Methyl-propylphosphinat

Komponente d)

25 Standard-Glasfaser für Polyamide, Faserlänge 4.5mm,
Durchmesser 10µm

Komponente e)

Irganox 1098 (Ciba Specialities)

30 Ca-Stearat

Beispiele

Die Ausgangsstoffe wurden in den in Tabelle 1 aufgeführten Mengen, die jeweils in Gew.-% angegeben sind, mittels eines ZSK30 Zweischnecken-Extruders von Werner & Pfleiderer zu den entsprechenden Formmassen compoudiert. Die Komponenten a), b) und e) wurden vorgemischt und so wie Komponente c) über Dosierwaagen in die Einzugszone des Extruder gefördert. Die Glasfasern wurden über einen Side-Feeder zugeführt. Die Homogenisierung der Komponenten erfolgte bei Temperaturen von 260-310 °C.

Die Formmassen wurden als Strang ausgetragen, in einem Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde auf einen Feuchtegehalt von unter 0.08 % getrocknet und auf einer Spritzgussmaschine zu Prüfkörpern verarbeitet. Es wurden daran folgende Prüfungen durchgeführt:

- Brandtest nach UL-94 an Prüfkörpern mit einer Dicke von 0.4, 0.8 oder 1.6 mm nach üblicher Konditionierung
- Elastizitätsmodul nach ISO 527, spritzfrisch
- Bruchdehnung nach ISO 527, spritzfrisch
- Bruchspannung nach ISO 527, spritzfrisch
- Schlagzähigkeit bei 23 °C nach ISO 179/1eU, spritzfrisch

Tabelle 1

		Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2
<u>Zusammensetzung Gew.%</u>				
Polyamid a1		39.4	43.0	47.4
Polyamid a2			14.4	
Polyamid b1				8
Polyamid b2				
Polyamid b3				
Polyamid b4		30	12	14
Al-Diethylphosphinat				
Ca-Methyl-propylphosphinat		30	30	30
Glasfaser		0.25	0.25	0.25
Irganox 1098		0.35	0.35	0.35
Ca-Stearat				
<u>Prüfungen</u>				
Brandtest UL-94	Klassierung			
0.4 mm			V-0	
0.8 mm	n.k.		V-0	V-0
1.6 mm	V-2			V-0
Elastizitätsmodul	MPa	10600	10900	10600
Bruchspannung	MPa	130	147	135
Bruchdehnung	%	1.7	3.1	2.3
Schlagzähigkeit	kJ/m ²	49	52	48

Tabelle 2

		Vergleichsbeispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
<u>Zusammensetzung Gew.%</u>				
Polyamid a1		39.4	40.0	18.7
Polyamid a2				18.7
Polyamid b1				
Polyamid b2			1.0	
Polyamid b3				
Polyamid b4				12
Al-Diethylphosphinat				
Ca-Methyl-propylphosphinat		25	14	15
Glasfaser		35	35	35
Irganox 1098		0.25	0.25	0.25
Ca-Stearat		0.35	0.35	0.35
<u>Prüfungen</u>				
Brandtest UL-94	Klassierung			
0.4 mm			V-0	
0.8 mm	n.k.		V-0	V-0
1.6 mm	V-1			V-0
Elastizitätsmodul	MPa	11000	10900	10500
Bruchspannung	MPa	140	152	145
Bruchdehnung	%	1.8	2.9	2.8
Schlagzähigkeit	kJ/m ²	50	52	58

lf

1

EMS-CHEMIE AG

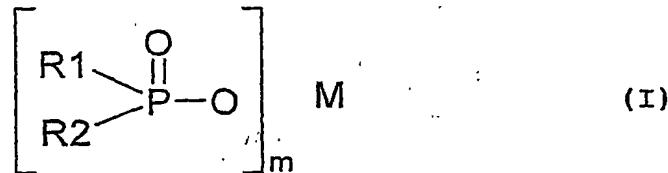
039P 1355

Patentansprüche

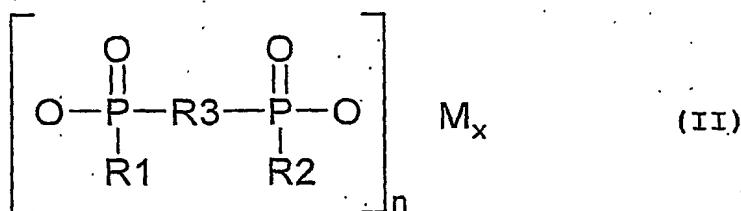
10

1. Flammgeschützte Polyamidformmassen bestehend aus
- 20 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer aliphatischer Polyamide
 - 1 - 40 Gew.-% eines oder mehrerer teilaromatischer Polyamide
 - 1 - 30 Gew.-% eines Flammenschutzmittels enthaltend ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere

20



25



30

worin

35

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C_1-C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl,

5 R³ C₁-C₁₀-Alkylen, linear oder verzweigt,
 C₆-C₁₀-Arylen, -Alkylarylen oder
 Arylalkylen;

10 M Metallion aus der 2. oder 3. Haupt-
 oder Nebengruppe des Periodensystems;

10 m 2 oder 3;

10 n 1 oder 3;

10 x 1 oder 2

bedeuten,

- 15
- d) 5 - 60 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen
 - e) 0.05 - 10 Gew.-% Additive

20 wobei die Summe aus den Anteilen a) bis e)
 100 Gew.-% ergibt.

- 25 2. Flammgeschützte Polyamidformmassen, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5-25 Gew.-%, bevorzugt 8-20 Gew.-%, des Flammeschutzmittels enthält.
- 30 3. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen Polyamide a) aus der Gruppe, gebildet durch Homo- und Copolyamide, deren wiederkehrende Einheiten sich von aliphatischen Aminen, aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder aliphatischen Aminocarbonsäuren ableiten, wobei die Aminocarbonsäuren auch in Form ihrer Lactame zum Einsatz kommen können, ausgewählt sind.

- 5 4. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die teilaromatischen Polyamide b) aus der Gruppe, gebildet durch Polyamide, deren wiederkehrende Einheiten abgeleitet sind von mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure, gegebenenfalls einer oder mehrerer aliphatischer Dicarbonsäuren und einem oder mehrerer aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Diamine, ausgewählt sind.
- 10 15 5. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die teilaromatischen Polyamide b) aus der Gruppe, gebildet durch Polyamide, deren wiederkehrende Einheiten abgeleitet sind von mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure, gegebenenfalls einer oder mehrerer aromatischer Dicarbonsäuren und p-Xylylendiamin und/oder m-Xylylendiamin, ausgewählt sind.
- 20 25 30 6. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die teilaromatischen Polyamide b) aus der Gruppe, gebildet durch Polyamide, deren wiederkehrende Einheiten abgeleitet sind von Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und gegebenenfalls Adipinsäure sowie Hexamethylendiamin, ausgewählt sind.
- 35 7. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Flammeschutzmittel c) ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der

5 Formel (II) und/oder deren Polymere, worin M für
Calcium- oder Aluminium-Ionen steht, eingesetzt
wird.

8. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach einem der An-
sprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das
Additiv ausgewählt ist aus Stabilisatoren, Verarbei-
tungshilfsmittel, Anti-Dripping-Mittel, Farbstoffe
und/oder Pigmente.
- 15 9. Verwendung der flammgeschützten Formmassen nach ei-
nem der Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
10. Verwendung der flammgeschützten Formmassen nach An-
spruch 9 zur Herstellung von Formkörpern, die die
Forderung nach Brandklasse V0 gemäß UL94 bei einer
Prüfkörperdicke von max. 0,8 mm erfüllen.